

特開平10-209144

(43)公開日 平成10年(1998)8月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H01L 21/312  
 21/316  
 21/768

識別記号

F I  
 H01L 21/312  
 21/316  
 21/90

C  
 P  
 S  
 V

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-12468

(22)出願日 平成9年(1997)1月27日

(71)出願人 000005223  
 富士通株式会社  
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
 1号  
 (72)発明者 中田 義弘  
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
 1号 富士通株式会社内  
 (72)発明者 福山 俊一  
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
 1号 富士通株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低誘電率絶縁膜及びこれを用いた半導体装置

(57)【要約】

【課題】 多層配線構造の半導体集積回路において低誘電率の絶縁膜として用いるのに好適な絶縁膜、及びこの絶縁膜を用いた半導体装置を提供する。

【解決手段】 本発明の低誘電率絶縁膜は、水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布し、この樹脂に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次に不活性雰囲気中において300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成するか、あるいは、水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次いで被膜の表面に耐酸化性膜を形成してから、300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次に不活性雰囲気中において300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したことを特徴とする低誘電率絶縁膜。

【請求項2】 水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次いで被膜の表面に耐酸化性膜を形成してから、300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したことを特徴とする低誘電率絶縁膜。

【請求項3】 前記シロキサン系樹脂がフッ素含有水素シルセスキオキサン樹脂であることを特徴とする、請求項1又は2記載の低誘電率絶縁膜。

【請求項4】 前記シロキサン系樹脂が水素アルコキシランとフッ素アルコキシランより製造されたソルゲルコポリマーであることを特徴とする、請求項1又は2記載の低誘電率絶縁膜。

【請求項5】 前記シロキサン系樹脂が水素アルコキシランとフッ素アルコキシラン及びテトラアルコキシランより製造されたソルゲルコポリマーであることを特徴とする、請求項1又は2記載の低誘電率絶縁膜。

【請求項6】 半導体基板と、その上に形成された複数の配線層と複数の絶縁膜とを含む半導体装置であって、当該絶縁膜のうちの少なくとも一つが、水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次に不活性雰囲気中において300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項7】 半導体基板と、その上に形成された複数の配線層と複数の絶縁膜とを含む半導体装置であって、当該絶縁膜のうちの少なくとも一つが、水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次いで被膜の表面に耐酸化性膜を形成してから、300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項8】 前記シロキサン系樹脂から形成された前記絶縁膜が配線層の上に直接形成されていることを特徴とする、請求項6又は7記載の半導体装置。

【請求項9】 前記配線層が、アルミニウム、アルミニウムを主体とした合金、銅、及び銅を主体とした合金より選ばれた金属から構成されていることを特徴とする、請求項8記載の半導体装置。

【請求項10】 前記配線層がチタン又はチタンを主体

とした合金をバリヤメタルとして含むことを特徴とする、請求項9記載の半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路の多層配線構造における低誘電率の絶縁膜、及びこの絶縁膜を用いた半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路の集積度の増加及び素子密度の向上に伴い、特に半導体素子の多層化への要求が高まっている。また、それとともに、そうした高集積度の半導体集積回路においては配線遅延の問題が顕在化してきている。

【0003】 配線遅延( $T$ )は、配線抵抗( $R$ )と配線間の容量( $C$ )に影響を受け、下記の式(1)で示される。

## 【0004】

## 【数1】

$$T = 1 / 2 R C l^2 \quad (1)$$

20 (式中の $l$ は配線長)

【0005】 また、式(1)における配線間容量 $C$ は次の式(2)で表される。

## 【0006】

## 【数2】

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r S / d \quad (2)$$

【0007】 この式の $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_r$ は絶縁膜の誘電率、 $S$ は電極面積、 $d$ は膜厚である。従って、30 配線遅延を少なくするためには、絶縁膜の低誘電率化が有効な手段となる。

【0008】 従来、半導体集積回路の多層配線構造における絶縁膜材料としては、二酸化珪素( $SiO_2$ )、窒化珪素( $Si_3N_4$ )、燐珪酸ガラス(PSG)等の無機膜、あるいはポリイミド、有機SOGなどの有機系高分子が用いられてきた。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従来の無機膜のうちで最も低い誘電率を示すCVD成長した $SiO_2$ 膜で、誘電率は約4程度である。また、低誘電率CVD膜として検討されている $SiOF$ 膜は、誘電率が約3.5～3.8であるが、吸湿性が高いため誘電率が上昇しやすいという問題がある。一方、2.5～3と低い誘電率を示す有機高分子膜では、ガラス転移温度が200～350℃と低く、熱膨張率も大きいことから、配線へのダメージが問題となっている。また、有機SOG膜は、レジスト剥離などに用いられている酸素プラズマアッティングにより酸化を受け、クラックを生じるという欠点を有している。更に、有機SOGを含む有機系樹脂は、配線材料であるアルミニウムやアルミニウムを主体とした合金に対

する、あるいは銅や銅を主体とした合金に対する密着性が低いため、絶縁膜形成後に配線脇にボイドを生じ、膜が吸湿した際に水分が配線脇にたまることから配線腐食を招く可能性があり、そのため信頼性を低下させる問題がある。

【0010】本発明の目的は、従来の絶縁膜に比べて低誘電率の絶縁膜を提供するとともに、信頼性の高い半導体装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の低誘電率絶縁膜は、第一の側面においては、水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次に不活性雰囲気中において300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したことを特徴とする絶縁膜である。

【0012】第二の側面において、本発明の低誘電率絶縁膜は、水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次いで被膜の表面に耐酸化性膜を形成してから、300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したことを特徴とするものである。

【0013】一方、第一の側面において本発明の半導体装置は、半導体基板と、その上に形成された複数の配線層と複数の絶縁膜とを含む半導体装置であって、当該絶縁膜のうちの少なくとも一つが、水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次に不活性雰囲気中において300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したものを特徴とする。

【0014】また、第二の側面において本発明の半導体装置は、半導体基板と、その上に形成された複数の配線層と複数の絶縁膜とを含む半導体装置であって、当該絶縁膜のうちの少なくとも一つが、水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を基材上に塗布して被膜を形成し、この被膜に酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を施し、次いで被膜の表面に耐酸化性膜を形成してから、300～450℃の温度で第二の熱処理を施すことにより形成したものを特徴とする。

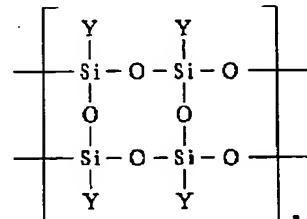
【0015】本発明において、「基材」とは、その表面に水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂を塗布して低誘電率絶縁膜を形成しようとする材料のことである。従って、本発明で言う「基材」には、その上に配線層と絶縁層を積層して半導体装置を製造するための半導体基板（例、シリコン基板）も含まれ、またそのような半導体基板上に既に配線層や絶縁層が形成されているものも含まれる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂は、分子中に炭素原子を実質的に含まず、水素原子とフッ素原子を含むシロキサン系樹脂であれば、どのようなものでもよい。炭素原子を実質的に含まないというのは、シロキサン系樹脂の合成に用いられる原料に由来するような、あるいは原料中に含まれていることのある不純物に由来するような、微量の炭素原子が存在することを全く許容しないということではない。本発明で用いられる水素及びフッ素を含有するシロキサン系樹脂の一例として、下式で表される、ラダー構造のフッ素含有水素シルセスキオキサン樹脂を挙げることができる。

【0017】

【化1】

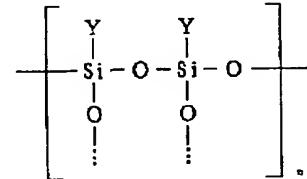


【0018】この式中のYは水素又はフッ素を表し、且つこの式で表される分子中には水素とフッ素の両方が存在し、そしてnは正の整数である。このようなラダー構造のフッ素含有水素シルセスキオキサンは、特開平6-306175号公報に記載された方法に従って容易に製造することができる。

【0019】更に、本発明では下式で表されるランダム架橋部分（式中…で示された部分）を持つシロキサン樹脂を使用することもできる。

【0020】

【化2】



【0021】この式中のYは水素又はフッ素を表し、且つこの式で表される分子中には水素とフッ素の両方が存在し、そしてnは正の整数である。このような水素及びフッ素含有シロキサン樹脂は、例えば、水素アルコキシランとフッ素アルコキシランからソルゲル法で製造されたソルゲルコポリマーでよく、あるいは水素アルコキシランとフッ素アルコキシラン及びテトラアルコキシランからソルゲル法で製造されたソルゲルコポリマーでよい。このようなソルゲルコポリマーも、特開平6-248085号公報に記載された方法に従って容易に製造可能である。

【0022】水素及びフッ素含有シロキサン系樹脂を塗布する基材は、上記のとおり半導体基板としてのシリコン基板そのものでもよく、あるいは半導体基板上に既に配線層や絶縁層が形成されているものでもよい。本発明の絶縁膜は、誘電率が低いという特性を持つことから半導体装置、特に多層配線構造を有する半導体装置で問題となる配線遅延を少なくするのに殊の外有利である。従って、本発明の低誘電率絶縁膜は、配線層を既に形成した基材の当該配線層の上に直接形成するのが特に有利であり、すなわち水素及びフッ素含有シロキサン系樹脂は先に形成された金属配線上に直接塗布するのが有利である。水素及びフッ素含有シロキサン系樹脂の基材への塗布には、当該樹脂を適当な溶媒に溶解した溶液を使用し、そして一般にはスピンドル法を用いることができる。

【0023】スピンドル法後、酸素含有雰囲気中において200～350℃の温度で第一の熱処理を実施して、溶媒乾燥及び平坦化を行う。この第一の熱処理には、酸素含有雰囲気のもとで樹脂膜表面の穏やかな酸化が進行して樹脂中のSi-H結合の一部が架橋し、それにより絶縁膜完成後の更に別の処理工程で高温にさらされた場合（例えば絶縁膜上への金属配線層形成時）に絶縁膜が溶融するのを未然に防ぐ意義がある。200℃に満たない温度では樹脂膜表面の酸化が思うように進行せず、一方350℃より高い温度では絶縁膜の酸化が容認できるレベルを超えてしまい、膜中に多量の酸素が取り込まれてSi-H結合が失われ、絶縁膜の疎水性も失われてしまう（Si-H結合は絶縁膜の疎水性に貢献しており、そして絶縁膜の疎水性が失われると絶縁膜の誘電率が吸湿により上昇しやすくなる）。この熱処理の時間は、使用する樹脂の特性や熱処理温度に応じて決定すればよい。また、酸素含有雰囲気は代表的には空気の雰囲気である。

【0024】本発明の第一の側面による絶縁膜の場合には、第一の熱処理に統いて、今度は不活性雰囲気中において300～450℃の温度で第二の熱処理を実施して、樹脂膜をアニールする。不活性雰囲気を使用するのは、樹脂の酸化を防止して、樹脂のSi-F結合及びSi-H結合の減少を抑制するためである。Si-F結合の減少は直接絶縁膜の誘電率の低下を招き、Si-H結合の減少は、上記のとおり、形成した後の絶縁膜の誘電率の上昇を招く。この不活性雰囲気は、酸素含有量が100ppm以下、好ましくは50ppm以下の不活性ガスガス雰囲気でよく、あるいは真空雰囲気でよい。300℃未満の温度ではアニールが思うように進行せず、450℃を超える温度では、雰囲気中に微量に存在する酸素の作用を受けて樹脂のSi-H結合が分解してしまう。第二の熱処理の時間も、使用する樹脂の特性や熱処理温度に応じて決定すればよい。

【0025】本発明の第二の側面による絶縁膜の場合に

は、第一の熱処理後に、樹脂被膜の表面に耐酸化性膜を形成してから、300～450℃の温度で第二の熱処理を行って、樹脂膜をアニールする。この場合には、第二の熱処理の前に樹脂被膜が耐酸化性膜で保護されているので、熱処理雰囲気を不活性雰囲気としなくともよい。300℃に満たない温度ではアニールの進行が不十分である。一方、この場合には450℃を超える温度で熱処理することも可能であり、例えば600℃までの高温で熱処理することもでき、すなわち300～600℃の範囲内で第二の熱処理を行うことができる。とは言え、450℃を超える温度での熱処理は、本発明の絶縁膜以外の材料に不利な影響を及ぼす可能性があり、また消費エネルギーも増大することから、この場合の第二の熱処理はやはり450以下の温度で行うのが好ましい。また、樹脂被膜表面に形成する耐酸化性膜は、例えばプラズマCVD法で形成したSiO<sub>2</sub>膜等でよい。

【0026】本発明によれば、3以下の値の誘電率を実現できる。また、本発明の絶縁膜は無機膜（実質的に炭素を含まない）であるため、レジストアッショング処理時に酸素プラズマによる酸化を受けない。また、Si-H結合は疎水性（すなわち撥水性）であるため、CVD法で形成したSiOF膜が示すような吸湿による誘電率の上昇を抑制できる。従って、本発明による絶縁膜は多層回路の低誘電率層間絶縁膜として有効であり、この絶縁膜を用いればデバイス応答速度の速い半導体集積回路が得られる。

【0027】ところで、Si-F結合及びSi-H結合を有する膜はアルカリに侵されやすい特性がある。そのため、本発明の絶縁膜がアルカリ雰囲気に直接さらされることは避けるべきである。このような状況は、絶縁膜形成後に例えば化学的機械的研磨（CMP）で平坦化する場合に生じる。化学的機械的研磨では、アルカリ液でエッティングしながら機械的研磨が行われるので、本発明の絶縁膜はアルカリ液の悪影響を受ける。このような場合には、本発明の低誘電率絶縁膜上に保護膜としてシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub>膜）、シリコン窒化膜（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜）、PSG膜、SiON膜などを形成してから、化学的機械的研磨で平坦化するようにすればよい。これらの材料の膜は当業者によく知られている。例えば、シリコン酸化膜は、テトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、シラン等を原料として、化学気相成長（CVD）法を利用して簡単に形成することができる。

【0028】一方、本発明の半導体装置は、半導体基板と、複数の絶縁膜と、そして複数の配線層とを含み、これらの絶縁膜のうちの少なくとも一つが本発明の低誘電率絶縁膜となっているものである。この半導体装置は、このように本発明の低誘電率絶縁膜を取り入れることで配線遅延が低下するとともに、時間がたつうちに給湿により絶縁膜の誘電率が上昇したりする欠点のないものと

なる。

【0029】本発明の半導体装置には、本発明の絶縁膜の上に上記の如く保護膜を形成して平坦化したものも含まれる。また、本発明の絶縁層の下地配線層の金属配線は、アルミニウム、アルミニウムを主体とした合金、銅、及び銅を主体とした合金から選ぶことができ、更にこれらの配線層においてはチタン又はチタンを主体とした合金をバリヤメタルとして用いてもよい。

【0030】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。断るまでもなく、これらの例は本発明を例示するものであって、本発明を限定しようとするものではない。

【0031】【実施例1】フッ素含有水素シルセスキオキサン樹脂（この樹脂は、特開平6-306175号公報の方法に従い、フルオロトリクロロシランとトリクロロシランから調製したものであり、フッ素含有量4原子%、重量平均分子量9,000であった）の10重量%キシレン溶液を、シリコン基板上に200 nmの塗布厚でスピンドルコートし、続いてホットプレートを用い、空气中において250°Cで3分間溶媒乾燥及び平坦化を行った。次に、窒素気を窒素窒素に変更し、酸素濃度を25 ppmから225 ppmまでの範囲で変化させて、それぞれ400°C、30分の条件で熱処理を行い、絶縁膜を形成した。このような条件により形成した絶縁膜の誘電率は、図1のとおりであった。この例及びこの後の例で報告される誘電率は、水銀プローバにより容量・電圧特性から算出した。

【0032】【実施例2】実施例1で使用したのと同じフッ素含有水素シルセスキオキサン樹脂の10重量%キ

シレン溶液をシリコン基板上に200 nmの塗布厚でスピンドルコートし、ホットプレートを使って空气中において250°Cで3分間溶媒乾燥及び平坦化を行った。次に、酸素濃度50 ppmの窒素気で、300、350、400、450、500、550、600°Cの各温度条件下に、30分の熱処理を行い、絶縁膜を形成した。このような条件により形成した絶縁膜の誘電率を図2に示す。

【0033】【実施例3】実施例1で使用したのと同じフッ素含有水素シルセスキオキサン樹脂の10重量%キ

シレン溶液をシリコン基板上に200 nmの塗布厚でスピンドルコートし、空气中においてホットプレートにより250°Cで3分間溶媒乾燥及び平坦化を行った。次に、SiH<sub>4</sub>流量40 cc/min、O<sub>2</sub>流量400 cc/min、真空度3 Torr (400 Pa)、高周波出力350 Wの条件での気相反応により、樹脂膜上にプラズマSiO<sub>2</sub>膜を0.5 μm成長させた後、空气中において、300、350、400、450、500、550、600°Cの各温度条件下に、30分の熱処理を行い、絶縁膜を形成した。このような条件により形成した絶縁膜のうちのフッ素含有水素シルセスキオキサン樹脂から得られた膜の誘電率を図3に示す。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、低誘電率で信頼性の高い絶縁膜を得ることができる。また、この絶縁膜は半導体装置の性能向上に寄与する。

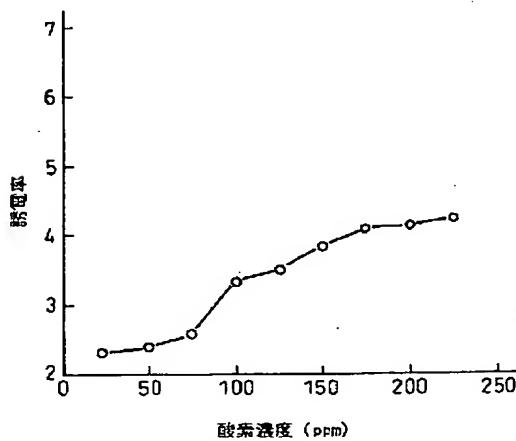
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の結果を示すグラフである。

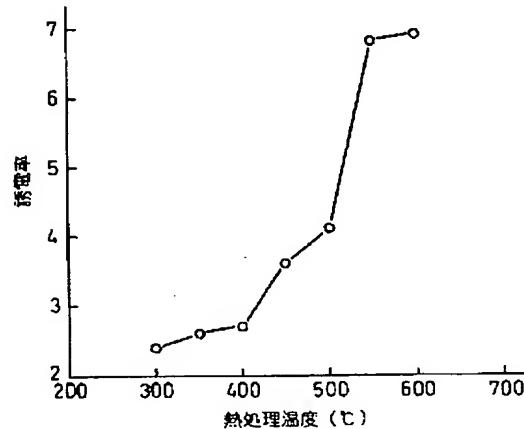
【図2】実施例2の結果を示すグラフである。

【図3】実施例3の結果を示すグラフである。

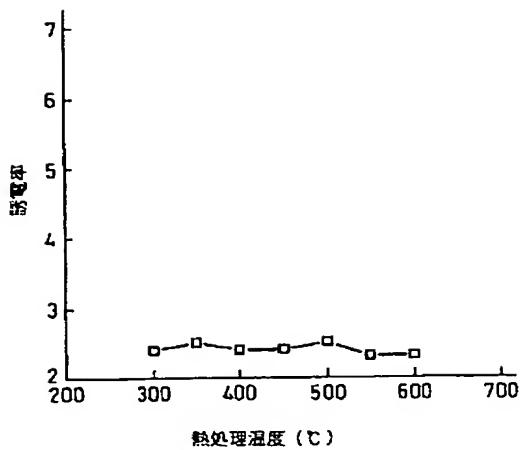
【図1】



【図2】



【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 片山 優子  
神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番  
1 号 富士通株式会社内

(72)発明者 山口 城  
神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番  
1 号 富士通株式会社内